

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273861

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.CI.

H05B 33/14
C09K 11/06
C09K 11/06

(21)Application number : 10-076041

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1998

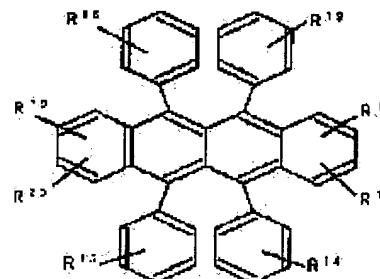
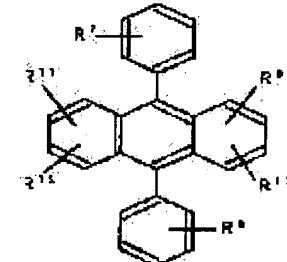
(72)Inventor : TERASONO SHINJI
ASARI GORO
TAKAHASHI AKIRA

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve luminous efficiency and realize stable light emission over a long term by including a predetermined quantity of one or more compounds from among 9, 10-diphenylanthracene and rubrene compounds in a luminescent layer.

SOLUTION: One or more compounds of 0.01-30 mol.% selected from among a group comprising 9,10-diphenylanthracene compounds expressed by formula I and rubrene compounds expressed by formula II are included in a luminescent layer. In the formula I and II, R7-R20 each independently represents a hydrogen atom, halogen atom, alkyl group, alkoxy group, aryl group, aryloxy group, acyl group or aralkyl group. A part of hydrogen atoms of these groups may be replaced by halogen atoms, and an oxygen atom may be inserted in between carbon-carbon combination. By using those compounds, voltage rise and luminescence degradation can be suppressed in the continuous driving of a luminescent layer using an 8-hydroxyquinoline complex.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-273861

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)Int.Cl.⁶

H 05 B 33/14

C 09 K 11/06

識別記号

6 1 0

6 6 0

F I

H 05 B 33/14

C 09 K 11/06

B

6 1 0

6 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平10-76041

(22)出願日

平成10年(1998)3月24日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 寺岡 真二

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 浅利 恒郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 高橋 亮

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

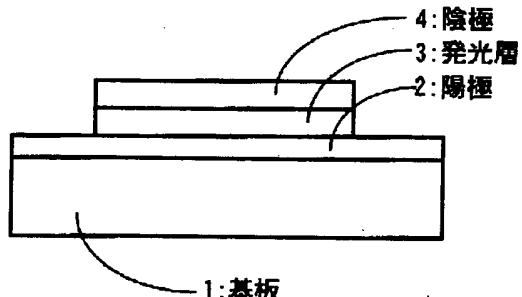
旭硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】長期にわたり安定な発光特性が維持できる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】陽極2、発光層3、陰極4を有し、発光層3中に有機発光性物質として8-オキシキノリン系錯体を含み、さらに9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物及び/又はルブレン系化合物0.01~30モル%を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも陽極と、有機発光性物質として8-オキシキノリン系錯体を含む発光層と、陰極とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物及びルブレン系化合物からなる群から選ばれる1つ以上の化合物を発光層中に0.01~30モル%含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】発光層中に、さらに蛍光性有機材料を0.01~30モル%含有する請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】蛍光性有機材料が、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン誘導体、ピラン誘導体、及びニールレッド誘導体からなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】発光層と陽極との間に正孔輸送層を有する請求項1、2又は3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】発光層と陰極との間に電子輸送層を有する請求項1、2、3又は4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラットディスプレイや平面光源などに使用される有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の情報通信分野における急速な技術開発の進展に伴い、CRTに代わるフラットディスプレイに大きな期待が寄せられている。なかでもエレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子という)は、高速応答性、視認性、輝度などの点に優れるため盛んに研究が行われている。

【0003】現在、実用化されているZnS/Mn系の無機EL素子では、駆動電圧が100V程度と高く、充分な輝度も得られないなどの問題がある。一方、有機蛍光物質の電界発光は古くから知られ、アントラセン単結晶などを使用した多くの研究が行われたが、駆動電圧が高く発光輝度も低いことから実用的なデバイスの開発までは至らなかった。

【0004】しかし、1987年に米国コダック社のTangによって発表された有機EL素子は、10V以下の直流低電圧駆動ができ、1000cd/m²と高い輝度が得られ、発光効率も1.51m/Wと優れていた(Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987))。

【0005】さらに、Tangらは、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体(以下ALQという)からなる発光層中に、蛍光量子収率の高いクマリン誘導体やピラン誘導体(以下DCMという)の蛍光性色

素を微量ドープ(混入)したホストゲスト系の素子を作製した(J. Appl. Phys., 65, 3610(1989))。この素子では、ALQの中に低濃度で蛍光性色素をドープすることにより、効率よく発光し、発光効率は1.5~2倍に向かっている。

【0006】蛍光性色素としてDCMを使用した場合には、DCMからの赤色の発光が得られている。これらの発表により、無機EL素子に比較し低電圧での駆動、有機分子の設計による多色化など長所が示されたことで、新規有機材料、新規陰極材料など数多くの有機EL素子の研究が行われるようになった。

【0007】Tangらの発表以降、多くの研究機関で実用レベルでの開発が行われ、連続駆動寿命の点においても100cd/m²程度の輝度であれば、1万時間の連続駆動が達成されている(応用物理, 66(2), 109(1997))。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率に優れ、かつ、長期にわたって安定した発光が行える有機EL素子を提供することにある。また、フルカラー表示に応用可能な、特に橙色~赤色の発光を有する有機EL素子であって、発光効率に優れ、かつ、長期にわたって安定した発光が行える有機EL素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも陽極と、有機発光性物質として8-オキシキノリン系錯体を含む発光層と、陰極とを有する有機EL素子において、9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物及びルブレン系化合物からなる群から選ばれる1つ以上の化合物を発光層中に0.01~30モル%含有することを特徴とする有機EL素子を提供する。

【0010】また、発光層中に、さらに蛍光性有機材料を0.01~30モル%含有する上記有機EL素子を提供する。また、蛍光性有機材料が、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン誘導体、ピラン誘導体、及びニールレッド誘導体からなる群から選ばれる1種以上の化合物である上記有機EL素子を提供する。また、発光層と陽極との間に正孔輸送層を有する上記有機EL素子を提供する。また、発光層と陰極との間に電子輸送層を有する上記有機EL素子を提供する。

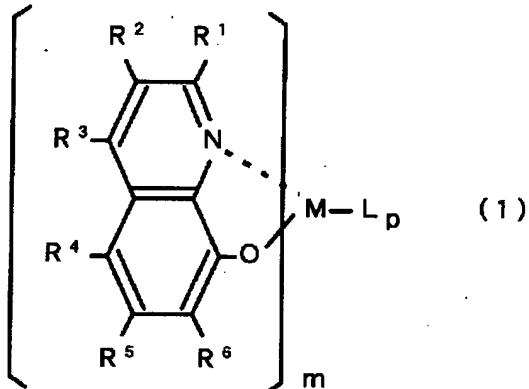
【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、陽極と陰極との間に挟まれている8-オキシキノリン系錯体を有機発光性物質として含む発光層が、9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物及びルブレン系化合物からなる群から選ばれる1つ以上の化合物を0.01~30モル%含有するようになる。これにより、発光効率に優れるとともに、長期にわたって安定した発光が行える有機EL素子が得られる。

【0012】図1は、本発明の有機EL素子の基本的な構成の側面図であり、図2はその応用例の側面図である。図1において、1は基板、2は陽極、3は有機発光性物質を含む発光層、4は陰極を示す。図2は、陽極2と発光層3の間に正孔輸送層5と界面層6とを設け、陰極4と発光層3の間に電子輸送層7を設けたところを示す。

【0013】本発明における基板1は、有機EL素子の支持体であり、ガラス、プラスチック等の透明な基板が一般的には使用される。プラスチックの場合には、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリサルホンなどが好ましい。基板1上には、陽極2としての透明電極が設けられる。この透明電極としては、通常、インジウムスズ酸化物(ITO)薄膜、スズ酸化物の膜を使用できる。また、仕事関数の大きいアルミニウム、金等の金属、ヨウ化銅などの無機導電性物質、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリビロール、ポリアニリン等の導電性高分子により構成されてもよい。

【0014】この陽極の作製方法としては、真空蒸着



【0017】式(1)中、R¹～R⁶は独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アシル基、アラルキル基、又はアルキルアミノ基を、Mは金属原子を、mは1～3の整数を、Lはアルコキシ基又はアリールオキシ基を、pは0～2の整数を、夫々表す。それらの基の水素原子の一部がハロゲン原子に置換されていてもよく、炭素炭素結合間に酸素原子が挿入されていてもよい。

【0018】この8-オキシキノリン系錯体の金属原子Mとしては、リチウム、銀、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、イットリウム、スカンジウム、ランタン、鉛、ジルコニウム、マンガン、ルテチウムなどがある。なかでも高い蛍光量子収率を有するリチウム、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、スカンジウムを中心金属として有する錯体が好ましい。

法、スパッタリング法等が一般的であるが、導電性高分子の場合には適当なバインダとの溶液を基板上に塗布したり、電解重合により直接基板上に薄膜を作製できる。陽極の膜厚は、必要とする透明性に依存するが、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上であり、この場合の膜厚は、5～1000nm、好ましくは10～500nmである。

【0015】陽極2の上には発光層3が設けられる。発光層3の膜厚は、通常10～200nmであり、好ましくは20～80nmである。この発光層に用いられる有機発光性物質としては、蛍光量子収率が高く、陰極4からの電子注入効率が高く、さらに電子移動度が高い化合物が有効であり、本発明においては8-オキシキノリン系錯体が使用される。この8-オキシキノリン系錯体としては、具体的には下記式(1)で表される化合物が使用される。

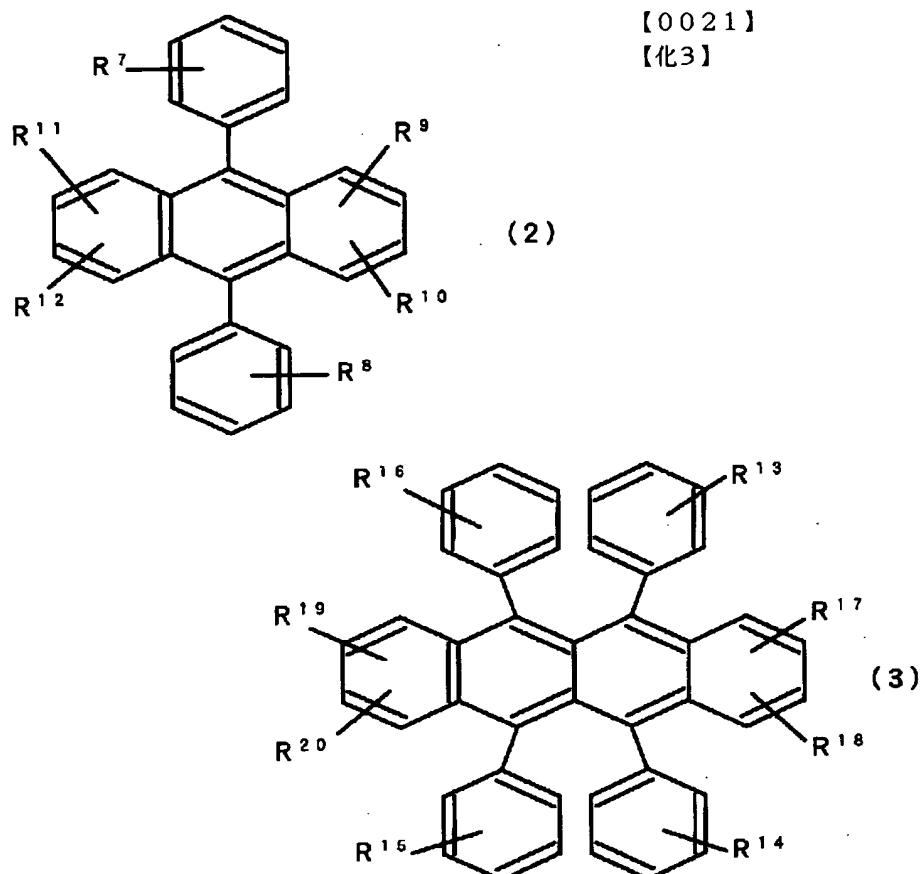
【0016】

【化1】

【0019】本発明では、上記発光層内に9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物及びルブレン系化合物からなる群から選ばれる1つ以上の化合物を含む。この9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物としては、具体的には下記式(2)で表される化合物があり、ルブレン系化合物としては、具体的には下記式(3)で表される化合物がある。

【0020】

【化2】



【0022】式(2)及び式(3)中、R⁷～R²⁰は独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アシル基、又はアラルキル基を表す。それらの基の水素原子の一部がハロゲン原子に置換されていてもよく、炭素炭素結合間に酸素原子が挿入されていてもよい。

【0023】これらを用いることにより、8-オキシキノリン系錯体を用いた発光層の連続駆動において電圧上昇と輝度低下を抑制できる。これは、発光層内でのキャリアの蓄積による非発光性の再結合を抑制していると推測される。これらの9, 10-ジフェニルアントラセン系化合物及び/又はルブレン系化合物は、少量でもかなり効果はあるが、発光層内において0.01～30モル%とされ、好ましくは0.5～10モル%とされる。

0.01モル%以上では励起子の形成効率の低下抑制が高くなり、30モル%以下では濃度消光による発光輝度の低下や電子の注入障壁の増加による駆動電圧の上昇がきわめて少なくなる。

【0024】本発明では、素子の発光効率を向上させるとともにフルカラー表示を可能とする方法として、有機発光層中に別の蛍光量子収率の高い蛍光性有機材料をドープすることもできる。このようなドープする有機材料としては、公知の蛍光性有機材料を使用できる。

【0025】例えば、スチルベン誘導体、オキサゾール

誘導体、シアニン誘導体、キサンテン誘導体、オキサジン誘導体、クマリン誘導体、アクリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン誘導体(特開平3-791)、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノスチリル-4H-ピラン(DCM1)誘導体、ユーロピウム(III)錯体(Chem.Lett., 1991, 1267)、亜鉛ポルフィリン誘導体、ロードミン誘導体(特開平8-286033)、ビオラントロン誘導体(特開平7-90259)、ニールレッド誘導体、ビス(2-スチリル-8-キノリノラト)亜鉛(II)錯体(Chem.Lett., 1997, 633)などを幅広く使用できる。このような蛍光性有機材料の濃度としては、発光層内において0.01～30モル%とされることが好ましい。

【0026】本発明における蛍光性有機材料としては、発光効率の優れる素子を得るために、蛍光量子収率の高いクマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン誘導体、ピラン誘導体、及びニールレッド誘導体からなる群から選ばれる1種以上の化合物が好ましい。なかでも、この蛍光性有機材料として蛍光極大波長が560～720nmのペリレン誘導体、ピラン誘導体、及びニールレッド誘導体なる群から選ばれる1種以上の化合物を用いることにより、従来長寿命が得られにくかった橙色～赤色の発光が長寿命で得られ、フルカラーのEL素子が可能になる。

【0027】本発明において、陽極2と発光層3の間に、必要に応じて正孔輸送層5を設けることができる。この正孔輸送材料としては、陽極2からの注入障壁が低く、さらに正孔移動度が高い材料が使用できる。

【0028】このような正孔輸送材料としては、公知の正孔輸送材料を使用できる。例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(以下TPDという)や1, 1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の芳香族ジアミン系化合物、ヒドラゾン化合物(特開平2-311591)を使用できる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾールやポリシランのような高分子材料も好ましく使用できる(App1.Phys.Lett., 59, 2760(1991))。

【0029】この正孔輸送材料の薄膜の作製方法としては、真空蒸着法、ディップ法、スピンドル法、LB法等の種々の方法が適用できる。ピンホール等の欠陥のないサブミクロンオーダーの均一な薄膜を作製するためには、特に、真空蒸着法、スピンドル法が好ましい。

【0030】スピンドル法の場合には、正孔のトラップとならないバインダ樹脂をコート溶液に溶解して使用できる。このようなバインダ樹脂としては、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート、ポリエスチル等が挙げられる。バインダ樹脂の含有量は、正孔移動度を低下させない10~50重量%が好ましい。

【0031】正孔輸送層の材料としては、上記有機物質だけではなく、金属カルコゲン化物、金属ハロゲン化物、金属炭化物、ニッケル酸化物、鉛酸化物、銅沃化物、鉛硫化物等のp型化合物半導体やp型水素化非晶質シリコン、p型水素化非晶質炭化シリコン等も使用できる。

【0032】このような無機物質の正孔輸送層は、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法等、通常の公知の手法により作製できる。有機物質、無機物質いずれを使用した場合においても正孔輸送層の膜厚は、通常、10~200nmであり、好ましくは20~80nmである。

【0033】本発明においては、陽極2と正孔輸送層5との間に、リーク電流の防止、正孔注入障壁の低減、密着性向上等のために、界面層6を設けてもよい。このような界面層材料としては、トリフェニルアミンの誘導体である4, 4', 4"-トリス{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ}トリフェニルアミン(以下MTDATAという)や4, 4', 4"-トリス{N, Nジフェニルアミノ}トリフェニルアミン(以下T DATAという)や銅フタロシアニン等が好ましく使用できる(特開平4-308688)。この界面層を設けるときの膜厚は、5~100nmで好ましく使用できる。

【0034】有機発光層3の上には、陰極4が設けられる。陰極には公知の有機EL用の陰極も含め種々のもの

が使用できる。例えば、マグネシウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム等がある。

【0035】本発明においては、発光層3と陰極4との間に必要に応じて電子輸送層7を設けることができる。この電子輸送性物質としては、電子親和力が大きく電子の移動度が大きい物質が必要であり、このような条件を満たす物質は、シクロペントジエン誘導体(特開平2-289675)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791)、ビススチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087)、p-フェニレン化合物(特開平3-33183)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459)、トリアゾール誘導体(特開平7-90260)などが挙げられる。

【0036】これらの層は、有機EL素子として機能する範囲内であれば、その層自体が複数の層で形成されており、それらの層間にさらに他の層を挟んだりしてもよい。

【0037】本発明の有機EL素子においては、大気中における保存安定性、駆動安定性を確保するために、さらにその外側を高分子膜で被覆したりガラス封止により大気中の酸素や水分から遮断してもよい。本発明の有機EL素子は、全面発光体として使用して、液晶表示素子のバックライトや壁面照明素子として使用したり、パターニングして画素を形成し、ディスプレイとして使用したりできる。

【0038】

【実施例】以下、本発明の具体的な態様を実施例及び比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0039】「例1(実施例)」ガラス基板上にITOを膜厚200nmで蒸着して陽極2(シート抵抗7Ω/□)を形成した。この陽極2上に、真空蒸着法により銅フタロシアニンを膜厚15nmに蒸着して界面層6を形成した。次いで、TPDを膜厚45nmに蒸着して正孔輸送層5を形成した。

【0040】次いで、8-オキシキノリンのアルミニウム錯体であるALQと、9, 10-ジフェニルアントラセン(DPA)と、蛍光性有機材料であるDCM1とを異なる蒸着ポートを用いて膜厚60nmに共蒸着して発光層3を形成した。発光層3中のDPAの濃度は5モル%、DCM1の濃度は1.8モル%、ALQの濃度は9.3.2モル%であった。最後に、MgとAgを共蒸着して膜厚200nmのMgAg(10:1)陰極合金を形成して有機EL素子を作製した。

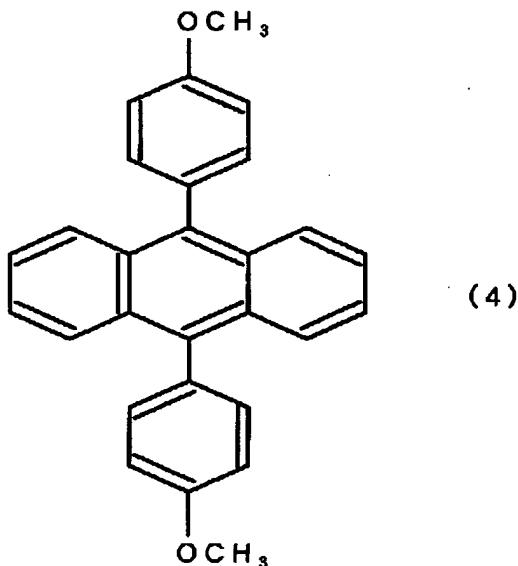
【0041】「例2(比較例)」DPAを用いず、発光層3中のDCM1の濃度1.8モル%、ALQの濃度9.8.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0042】「例3(比較例)」DPAの代わりにアントラセンを用いて、発光層3中のアントラセンの濃度5モル%、DCM1の濃度1.8モル%、ALQの濃度93.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0043】「例4(実施例)」DPAの代わりに式(4)で表される9,10-ジフェニルアントラセン系化合物を用いて、発光層3中の式(4)の化合物の濃度8モル%、DCM1の濃度1モル%、ALQの濃度91モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0044】

【化4】



【0045】「例5(実施例)」DCM1の代わりにニールレッドを用いて、発光層3中のDPAの濃度5モル%、ニールレッドの濃度1.5モル%、ALQの濃度93.5モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0046】「例6(実施例)」DPAの代わりにルブレンを用いて、発光層3中のルブレンの濃度5モル%、DCM1の濃度1.8モル%、ALQの濃度93.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0047】「例7(比較例)」DPAの代わりにナフタセンを用いて、発光層3中のナフタセンの濃度5モル%、DCM1の濃度1.8モル%、ALQの濃度93.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして、有機EL素子を作製した。

【0048】「例8(実施例)」DCM1の代わりにクマリン-6を用いて、発光層3中のDPAの濃度5モル%、クマリン-6の濃度1.8モル%、ALQの濃度93.2モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0049】「例9(実施例)」DCM1の代わりにキナクリドンを用いて、発光層3中のDPAの濃度5モル%、キナクリドンの濃度1.7モル%、ALQの濃度93.3モル%となるようにしたこと以外は例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0050】「例10(比較例)」発光層3中のルブレンの濃度を0.005モル%、DCM1の濃度を1.8モル%、ALQの濃度98.2モル%となるようにしたこと以外は例6と同様にして有機EL素子を作製した。

【0051】「例11(比較例)」発光層3中のルブレンの濃度を35モル%、DCM1の濃度を1.8モル%、ALQの濃度63.2モル%となるようにしたこと以外は例6と同様にして有機EL素子を作製した。

【0052】上記各例で作製した有機EL素子について、駆動安定性(窒素中、10mA/cm²の一定電流で駆動したときに初期輝度が元の半分に低下するのに要した時間である半減寿命時間(時間))と、輝度が半減後の発光効率(1m/W)に関する測定結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

	半減寿命時間	発光効率	
例 1	550時間	1.2	1m/W
例 2	83時間	0.2	1m/W
例 3	90時間	0.7	1m/W
例 4	542時間	1.3	1m/W
例 5	611時間	1.2	1m/W
例 6	1200時間	1.9	1m/W
例 7	98時間	0.8	1m/W
例 8	950時間	2.5	1m/W
例 9	983時間	3.1	1m/W
例10	120時間	0.5	1m/W
例11	258時間	0.6	1m/W

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では発光層に有機発光性物質として8-オキシキノリン系錯体を用い、これに9,10-ジフェニルアントラセン系化合物及び/又はルブレン系化合物を0.01~30モル%含有させている。これにより、発光層内での励起子の再結合効率の低下を抑制でき、高い発光効率と寿命に優れる有機EL素子を得ることができる。特に、長波長側の蛍光性有機材料をこれに組合せることにより長寿命の橙色~赤色の発光も得られ、フルカラー表示可能になる。本発明は、その効果を損しない範囲内で、種々の応用ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本的な例の側面図。

【図2】本発明の有機EL素子の応用例の側面図。

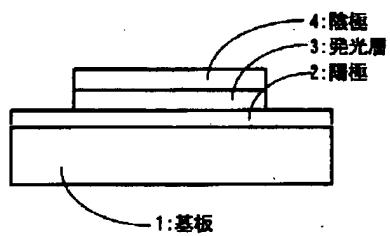
【符号の説明】

1 : 基板
2 : 陽極
3 : 発光層

4 : 陰極

5 : 正孔輸送層
6 : 界面層
7 : 電子輸送層

【図1】



【図2】

